

## SU1087077

Publication Title:

PROCESS FOR PREPARING FROM PETROLEUM PROCESSING RESIDUES OF ALIPHATIC TYPE OF CARBONACEOUS MATERIAL FOR USE AS SINTERING COMPONENT IN PRODUCING COKE AND ALIPHATIC OIL

Abstract:

Abstract not available for SU1087077

Abstract of corresponding document: GB1391490

1391490 Making pitch KUREHA KAGAKU KOGYO KK 28 March 1972 [1 April 1971] 14561/72 Heading C5E A high aromatic pitch for binding with a weakly coking coal is made from a petroleum base residual oil containing aliphatic hydrocarbons by heating the oil to a temperature in the range 300 to 500 C. by direct contact with a non-oxidizing gas which is at 400 to 2000 C. and maintaining the temperature, optionally with the aid of external heating means for from 0.5 to 20 hours, to effect cracking, polycondensation and aromatization reactions. Suitable oils include vacuum residuals, catalyzed and non-catalyzed thermal residuals, duo-sol extracts residues, furfural extracts, propane extraction residues and hydroformer residuals, and the pitch has a softening point in the range 130 to 300 C., fixed carbon content of from 40% to 80% b.w., and an H : C atomic ratio in the range 0.4 to 1.1. The non-oxidizing gas may be N<sub>2</sub>, A, steam, H<sub>2</sub>, hydrocarbon gas or a totally combusted gas, and a preheating stage may be combined with this method, e.g. the oil being heated to 350 to 600 C. by external heating means for from 0.5 to 60 minutes at from 0 to 150 kg./cm.<sup>2</sup> gauge. Product H<sub>2</sub> or light oils from the second stage may be recycled to the preheating stage to inhibit coking there and reduce the sulphur content of the pitch product. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



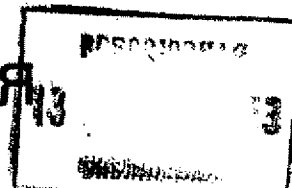
СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1087077** **A**

3(51) C 10 B 57/04; C 10 G 9/36

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



(21) 1766761/23-26

(22) 31.03.72

(31) 19230

(32) 01.04.71

(33) Япония

(46) 15.04.84. Бюл. № 14

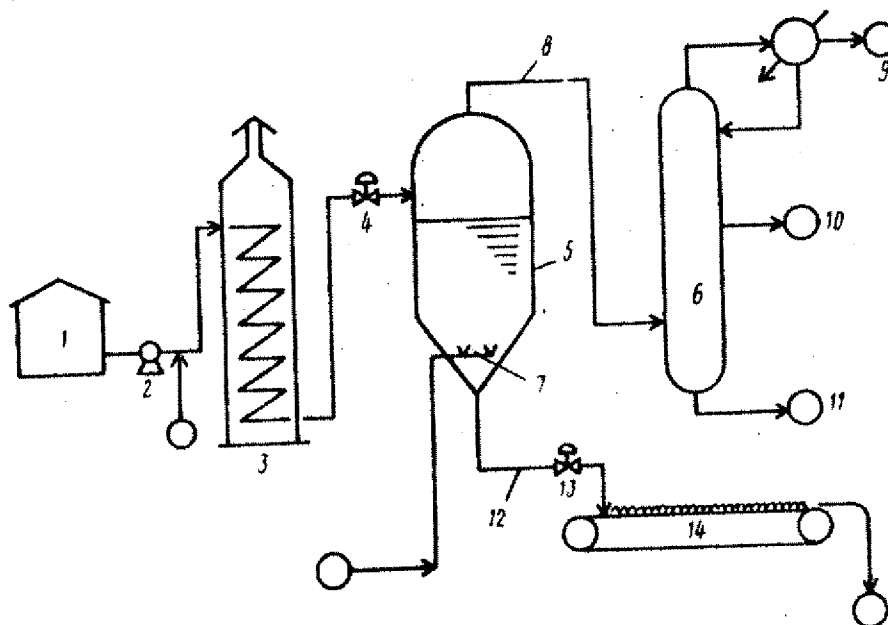
(72) Рийоти Такахаши, Такудзи Хосои,  
Такааки Айба, Цutomу Конно (Япония)

(71) Куреха Кагаку Когьо Кабусики  
Кайся, Сумикин Коук Компани,  
Лтд и Сумитомо метал индастриз,  
Лтд (Япония)

(53) 66.092.1(088.8)

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ОСТАТ-  
КОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ АЛИФАТИЧЕС-  
КОГО ТИПА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИА-  
ЛА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО В КАЧЕСТВЕ СПЕКАЮ-

ЩЕГОСЯ КОМПОНЕНТА В УГОЛЬНОЙ ШИХТЕ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОКСА, И АЛИФАТИЧЕСКО-  
ГО МАСЛА, характеризующийся тем,  
что указанные нефтяные остатки нагре-  
вают до 350-600°C под давлением  
в пределах от нормального давления  
до 150 кгс/см<sup>2</sup> в течение 0,5-60 мин  
в трубчатой печи, затем их нагрева-  
ют до 380-450°C путем контакта с не-  
окисляющим газом, имеющим температу-  
ру 400-2000°C с получением углерод-  
содержащего материала, имеющего тем-  
пературу размягчения 130-300°C, со-  
держащего связанного углерода 40-  
80 вес.% и атомное соотношение Н/С  
0,4-1,1, и алифатического масла с  
атомным соотношением Н/С более 1,55.



(19) **SU** (11) **1087077** **A**

Изобретение относится к способу получения из остатков переработки нефти алифатического типа углеродсодержащего материала, используемого в качестве спекающегося компонента в угольной шихте для получения кокса и алифатического масла.

В настоящее время в доменных и литейных печах используется кокс, который производится из угля, имеющего высокие коксующиеся свойства. Однако вследствие все меньшей доступности источников сильнококсующегося угля пытаются использовать слабококсующиеся угли в качестве исходного материала для производства кокса в комбинации со связкой. Известно использование пека на основе угля или твердого пека на основе нефти.

Однако пек на основе угля не может удовлетворить спрос промышленности на этот продукт из-за количественного сокращения такого источника. С другой стороны, нефтяной твердый пек не может использоваться в качестве связки, так как он не подходит для смешивания с углем из-за своего химического состава, в котором основными компонентами являются алифатические углеводороды, в дополнение к его низкому выходу при карбонизации.

В результате исследований, направленных на изучение связок, пригодных для слабококсующихся углей в производстве кокса, используемого для доменных печей или в литейной промышленности, обнаружено, что углеродсодержащий материал (пек) на основе нефти, хорошо подходящий для использования в качестве связки описанного типа, может быть получен при термообработке кубового остатка на основе нефти, при этом обеспечивается эффективное протекание реакций крекинга, поликонденсации и ароматизации, причем указанный кубовый остаток состоит главным образом из алифатических углеводородов.

Целью изобретения является создание материала, пригодного для использования в качестве связки, которая обеспечивает высокую коксуемость слабококсующихся углей и, кроме того, создание процесса, пригодного для производства такого материала на основе нефти.

Поставленная цель достигается согласно способу получения из остатков от переработки нефти алифатического типа углеродсодержащего материала, используемого в качестве спекающегося компонента в угольной шихте для получения кокса, и алифатического масла, характеризующемуся тем, что указанные нефтяные остатки нагревают до 350–600°C под давлением в пределах от нормального давления до 150 кгс/см<sup>2</sup> в течение 0,5–60 мин в трубчатой печи, затем их нагревают до 380–450°C путем контакта с неокисляющим газом, имеющим температуру 400–2000°C с получением углеродсодержащего материала, имеющего температуру размягчения 130–300°C, содержащего связанного углерода 40–80 вес.% и атомное соотношение Н/С 0,4–1,1, и алифатического масла с атомным соотношением Н/С выше 1,55.

Точку размягчения измеряют с помощью потокового испытателя типа Кока, в котором 1 г образца загружают в цилиндр с внутренним диаметром 10 мм, имеющий сопло диаметром 1 мм на одном конце, и затем нагревают со скоростью 10°C в минуту под нагрузкой в 10 кг/мм<sup>2</sup> для определения температуры, при которой начинается вытекание через сопло. Количество связанного углерода определяют в соответствии с японским стандартом JIS-K-2421/1906/, а атомарное отношение Н/С получают в соответствии с элементарным анализом.

Углеродсодержащий материал, характеризующийся указанными свойствами, может быть получен при преобразовании химической структуры и состава исходного нефтяного кубового остатка с помощью термообработки и изобилует ароматическими составляющими, обеспечивая хорошее перемешивание с углем и высокий карбонизационный выход.

Следовательно, предлагаемый материал (пек) при использовании слабококсующихся углей обеспечивает улучшенные связующие силы и, кроме того, кокс на его основе обладает высокой прочностью, сравнимой с прочностью кокса, производимого из хорошо коксующегося угля.

Соотношение смешивания предлагаемого пека со слабококсующимся углем изменяется в зависимости от ис-

пользуемых углей. Например, смесь 50 вес.ч. слабококсующегося угля (Ньюделл) и 50 вес.ч. предлагаемого пека обеспечивает прочность кокса порядка 91,4, а смесь 40 вес.ч. коксующегося угля Австралии, 40 вес.ч. слабококсующегося угля из Японии, 20 вес.ч. сильнококсующегося угля из США и 1 вес.ч. предлагаемого пека обеспечивает прочность кокса 91,5.

Кроме того, использование предлагаемого пека в комбинации с углем, который сам по себе обладает низкой прочностью кокса, дает кокс, хорошо сравнимый по качеству с коксом, получаемым из сильнококсующегося угля (битуминозный уголь).

При термообработке нефтяного кубового остатка согласно изобретению протекают реакции крекинга и поликонденсации, а также реакции ароматизации, причем указанный кубовый остаток содержит алифатические углеводороды.

Нефтяной кубовый остаток в соответствии с изобретением содержит кубовый остаток дистилляции при нормальном давлении, кубовый остаток вакуумной дистилляции, кубовый остаток термического крекинга, кубовый остаток каталитического термического крекинга, т.е. кубовые остатки, подобные тем, которые получают в обычной нефтеочистительной промышленности, и различные сорта кубовых остатков, такие как экстракты DuoSol, фурфурольные экстракты, остаток экстрагирования пропана, кубовые остатки каталитического дегидрирования и их смеси.

Однако с экономической точки зрения не предпочитают кубовые остатки, содержащие свыше 30 вес.% фракции, имеющей точку кипения не выше 350°C.

Таким образом, в качестве исходных материалов предпочитают кубовые остатки, существующие в твердом или полутвердом состоянии при комнатной температуре, подобные кубовому остатку вакуумной дистилляции.

Такие нефтяные кубовые остатки находят применение как топливо или как материал для асфальтирования дорог. Однако большинство нефтяных кубовых остатков имеют высокое содержание серы, так что они создают значительные проблемы, связанные с загрязне-

нием окружающей среды, из-за образования двуокиси серы, возникающей при их использовании в качестве топлива. Поэтому использование таких кубовых остатков в качестве топлива должно быть строго ограничено.

Потребность в материалах для асфальтирования дорог в настоящее время непрерывно возрастает. Однако предложение и темпы производства кубовых остатков, связанные с увеличением производства нефтепродуктов или продуктов нефтехимии, значительно превышают потребность в кубовых остатках для таких целей, поэтому ожидается в будущем возникновение серьезной проблемы, которая будет мешать росту нефтеочистительной промышленности.

В силу значительной нехватки хорошо коксующихся углей для использования в доменных печах делались неоднократные попытки получения искусственного коксующегося угля из нефтяных кубовых остатков для производства заменителей угля, обладающих высокой прочностью кокса. Но эти продукты создают множество препятствий в практическом использовании вследствие излишнего содержания серы и высокой стоимости.

Предлагаемый пек обладает значительными преимуществами в экономике и с точки зрения источников материалов, при этом его производят с помощью преобразования структуры или состава кубовых остатков, таких как нефтяной асфальт.

Преимущества предлагаемой связи заключаются в том, что кокс для использования в доменной печи, обладающий высоким качеством, может быть произведен с помощью добавления небольшого количества предлагаемого пека к обычной угольной смеси, используемой в доменной печи. При этом ожидается значительная экономия в использовании хорошо коксующегося угля, который является дорогостоящим и труднодоступным вследствие истощения его источников, причем возможно получение высококачественного кокса. Кроме того, некоксующийся или слабококсующийся уголь может быть превращен в высококачественный уголь с высокими свойствами коксемости за счет добавления предлагаемого пека.

Различные условия, требуемые для термообработки исходных материалов в соответствии с изобретением, выбираются таким образом, чтобы обеспечить производство пекопродукта, обладающего указанными свойствами.

Процесс термообработки для получения предлагаемого пека заключается в следующем.

Кубовый остаток на основе нефти, содержащий алифатические углеводороды, нагревают до  $350-600^{\circ}\text{C}$  под давлением  $0-150\text{ кг/см}^2$  в течение  $0,5-60$  мин и затем приводят в непосредственный контакт с неоокисляющим газом-теплоносителем, нагретым до  $400-2000^{\circ}\text{C}$ , поддерживая остаток при температуре ниже, чем у газа-носителя, но не более чем на  $500^{\circ}\text{C}$ , с целью завершения термообработки.

Затем кубовый остаток на основе нефти, содержащий алифатические углеводороды, нагревают и выдерживают при температуре в интервале от  $300$  до  $500^{\circ}\text{C}$  под давлением от  $0$  до  $150\text{ кг/см}^2$  в течение  $0,5-20$  ч с помощью нагрева извне.

Используемые для такой термической обработки аппараты относятся к системам с внутренним и внешним нагревом или же к системам с комбинированным нагревом, причем эти системы далее классифицируются как одностадийные и многостадийные.

В случае системы с внутренним нагревом в качестве теплоносителя используют азот, аргон, пар, водород, углеводородный газ или полностью выгорающий газ, такой как неоокисляющий газ. Этот теплоноситель нагревают до температуры в интервале  $400-2000^{\circ}\text{C}$ , а затем приводят в непосредственный контакт с исходным остатком.

В этом отношении для осуществления гладкого термического крекинга и реакций ароматизации и поликонденсации, а также для предотвращения локального перегрева теплоносителем требуется поддерживать исходный остаток при температуре ниже температуры теплоносителя, но не более чем на  $500^{\circ}\text{C}$ , в большинстве случаев в интервале от  $300$  до  $500^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от  $380$  до  $450^{\circ}\text{C}$ . В альтернативе, однако, исходный остаток может быть временно нагрет до  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  на стадии предварительного нагрева и допускается частичный крекинг, если он происходит.

Для процесса нет ограничений в отношении приведения газа-теплоносителя в непосредственный контакт с исходным остатком. Возможно введение газа-теплоносителя в исходный остаток или же использование струйного скруббера, обеспечивающего эффективное перемешивание газа и жидкости, и т.п. Указанная реакция может проводиться для отдельных партий и непрерывно.

Сущность такого процесса заключается в преобразовании остатка в пек с желаемыми свойствами с помощью следующих операций.

Требуемый термический крекинг осуществляют в течение короткого промежутка времени с помощью приведения газообразного теплоносителя при повышенной температуре в непосредственный контакт с большим количеством исходного остатка. (Остальная масса исходного остатка служит для предотвращения локального перегрева).

Часть исходного кубового остатка, которая нестабильна при повышенной температуре, отделяют или газифицируют для выделения из него.

Часть исходного остатка, относительно стабильную по отношению к нагреву, поддерживают при температуре, которая является значительной, но не жесткой для остатка, в течение относительно длительного периода времени с тем, чтобы осуществить реакции поликонденсации и ароматизации.

Таким образом, для получения наибольших преимуществ используют различие в термическом поведении материалов, содержащихся в исходном остатке, имеющем сложный химический состав и сложную структуру.

В соответствии с предлагаемым процессом исходный кубовый остаток с некоторым удельным весом может быть эффективно обработан теплоносителем, имеющим меньшую термическую энергию по сравнению со случаем обычного термического крекинга в печи внутреннего нагрева, например термическую энергию, имеющую порядок одной десятой энергии, требуемой для такого обычного случая. Это происходит из-за того, что термическая энергия, вносимая теплоносителем в систему, вызывает термический крекинг исходного остатка, в то время как свободные радикалы служат в качестве инициатора реакций поликонденсации и

ароматизации молекул в жидкой фазе. Это дает возможность реакциям протекать гладко в жидкой фазе при температурах, которые не являются слишком жесткими для исходного остатка, и способствует дистиляции производимых масел.

Указанные условия обнаружены в результате экспериментов, основанных на упомянутых исходных точках зрения. 10 Нижний предел температуры для газа-теплоносителя или для исходного остатка предназначен для определения условий гладкого протекания указанных реакций, в то время как верхний предел для температуры газа-теплоносителя и исходного остатка приведен с целью предотвращения нежелательных явлений коксования.

Интенсивность потока газа-теплоносителя может быть выбрана произвольно как функция температурных условий. Если такие условия надлежащим образом регулировать, то дистиллированные масла и остаточный пек могут быть отрегулированы в отношении обеспечения определенной структуры и состава.

Давление в реагирующей системе выбирают вблизи нормального. Однако реакция может гладко проходить и при изменении указанного интервала давлений, например, от 15 кг/см<sup>2</sup>, предпочтительно от 0,95 до 6 кг/см<sup>2</sup> (избыточное).

С другой стороны, для предотвращения перегрева исходного остатка используется либо охлаждающее устройство дефлегмационного типа, либо охлаждающее устройство циркуляционного типа. И наоборот, внутренняя температура может поддерживаться в заданном интервале за счет дополнительного нагрева извне.

На чертеже показана схема установки для осуществления предлагаемого способа в промышленном масштабе.

Установка содержит резервуар 1 для хранения исходного остатка, насос 2, крекингую печь 3 предварительного нагрева, вентиль 4, реактор 5 и разделительную колонну 6.

Установка работает следующим образом.

Исходный кубовый остаток из резервуара 1 исходного остатка подают с помощью насоса 2 в крекингую

печь 3 для обеспечения предварительного нагрева и первичного крекинга. Это печь трубчатого типа, использующая обычную внешнюю систему нагрева. С целью предотвращения коксообразования в нагревательной трубе и для снижения содержания серы в пекопродуктах могут быть введены водород или легкие углеводороды, такие как входящие в часть легкого масла, производящегося в процессе в соответствии с изобретением. Условия для упомянутого термического крекинга изменяются в зависимости от присутствия или отсутствия вводимых газов, таких как водород, а также от стадии вторичных реакций. Однако используемая температура должна предпочтительно попадать в интервал от 350 до 600°C, давление в интервал от нормального давления до 150 кг/см<sup>2</sup>, а время пребывания в интервал от 0,5 до 60 мин. Вентиль 4 служит для регулирования давления на стадии предварительного нагрева. Исходный остаток, который подвергается первичному предварительному крекингу или нагреву, затем вводится в реактор 5, где происходит вторичный крекинг и отделение от пека более легких фракций (газ, масла), получающихся в ходе крекинга. Реактор 5 оборудован соплом 7, через которое вводят газ-теплоноситель при повышенной температуре в качестве источника нагрева, а также носителя для отдистиллированного вещества в момент выделения. Условия вторичного крекинга зависят от условий первичного крекинга во время предварительного нагрева. Однако используемая температура должна быть в интервале от 300 до 500°C, как упоминалось, предпочтительно в интервале от 380 до 450°C, давление в интервале от 0,98 до 15 кг/см<sup>2</sup> (избыточное), предпочтительно от 0,95 до 6 кг/см<sup>2</sup>, а время пребывания в интервале от 0,5 до 20 ч, предпочтительно от 0,5 до 10 ч. Крекинговые газообразные и жидкие продукты, которые отделяют в процессе реакции, вводятся по линии 8 в охлаждающую разделительную колонну 6. Таким образом, чтобы разделялись и отбирались обычным образом газ 9, легкие масла 10 и кубовый остаток 11.

Пек, который был произведен в реакторе 5, подается по линии 12 через

вентиль 13 на охлаждающую ленту 14 для отверждения и получается в виде лекопродуктов. Вентиль 13 предназначен для регулирования уровня жидкости (времени реакции) в реакторе 5.

Системы с внешним нагревом могут быть разделены на обработку на стадии предварительного нагрева и вторичную термообработку для завершения реакции.

Использование трубчатого нагревателя, как это описано, является предпочтительным с точки зрения экономичности, а также для обеспечения приемлемых скоростей реакции. Несмотря на то, что необходимые реакции могут проводиться только в процессе протекания через трубчатый нагреватель, реакция также осуществляется с использованием реакционного куба.

В этих случаях используются устройства типа замедленного коксования.

Газообразные или маслянистые побочные продукты, получаемые в ходе процесса, могут быть отделены с помощью различных методов дистилляции.

Свойства пека в соответствии с предлагаемым изобретением должны быть следующими: при атомарном отношении Н/С выше 1,1 наблюдается неудовлетворительная совместимость с углем, тогда как при меньшем отношении Н/С связующая сила снижается вследствие повышенного содержания компонента, имеющего более низкую плавность. Когда точка размягчения слишком низкая, то становится трудно измельчать пек и хранить его без появления блокообразования. И наоборот, слишком высокая точка размягчения приводит к увеличенному содержанию составляющих, имеющих низкую плавность, тем самым приводят к пониженной совместимости с углем. Если содержание связанного углерода является слишком низким, то возникает повышенная испаряемость, препятствуя тем самым получению кокса, имеющего высокую плотность и прочность. Если содержание связанного углерода слишком высоко, то это приводит к понижению связующей силы из-за повышения количества составляющих, обладающих низкой плавностью.

Таким образом, сущность изобретения заключается в создании процесса производства пека с помощью операций преобразования химической структуры и состава кубовых остатков,

производимых в качестве побочных продуктов в нефтехимической промышленности, для улучшения тем самым способностей к смешению с углем и выхода, который подходит для использования в качестве связки в производстве кокса, используемого в литейной промышленности и в доменных печах.

Кроме того, предлагаемый пек может найти и другие применения, например в качестве связки для производства графитовых изделий и огнеупоров.

Маслянистые вещества, производимые во время получения предлагаемого пека, состоят по существу из углеводородов парафинового ряда, которые находят применение не только как смазочные масла, но также являются ценными продуктами для использования в производстве газолитина или нефтехимических продуктов.

Эти маслянистые продукты хорошо подходят для использования в качестве топлива или добавок к топливу из-за низкого содержания серы и являются, таким образом, предпочтительными с точки зрения требования охраны окружающей среды.

При термическом крекинге в том виде, как он проводится в предлагаемом процессе, основная часть серы, содержащейся в исходном кубовом остатке, отделяется и выводится в виде газа. С другой стороны, несмотря на то, что некоторое количество серы может содержаться в дистиллированном масле, такая сера может быть легко выделена и удалена с помощью обычного процесса десульфурирования. Таким образом, предлагаемый процесс является не только эффективным способом получения серы, но также обеспечивает улучшенное качество дистиллированных масел.

**Пример 1.** 6 кг кубового остатка вакуумной дистилляции сырой нефти месторождения Хафджи загружают в реакционный резервуар, снабженный мешалкой, нагревателем и холодильником. Затем газ-теплоноситель, предварительно нагретый до высокой температуры, вводят через сопло, имеющее внутренний диаметр 15 мм, в остаток и поддерживают при постоянной температуре в течение заданного периода времени.

Кубовый остаток вакуумной дистилляции сырой нефти месторождения

Хафджи характеризуется следующими свойствами: удельный вес 1,032; связанного углерода 12,8 вес.%; точка размягчения 46°C; зольность 0,05 вес.%; точка кипения 450°C.

Данный кубовый остаток содержит, вес.%; С 84,0; Н 10,41; N 0,66; S 4,90; Н/С 1,49.

В табл. 1 представлены условия проведения процесса, а в табл. 2 - материальный баланс.

Результаты этого испытания показывают, что достигается высокоэффективное использование термической энергии. Свойства дистиллированного масла и полученного пека приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

В табл. 5 приведены результаты испытания на спекание для определения коксующей способности пека для доменной печи. Это испытание проводят на пеке, полученном в опыте 1. Испытание на спекание состоит в следующем: в нефтяную бочку емкостью 18 л загружают образцы, имеющие такие же размеры гранул, как и в реальных условиях, и помещают вместе с другой загрузкой в коксовую печь промышленного масштаба с целью коксования, причем боковые стенки бочки снабжены отверстиями. Результаты, приведенные в табл. 5, показывают, что предлагаемый пек обеспечивает превосходные свойства как связка. Проводят элементарный анализ дистиллированных масел из опытов 1-3 и снимают ЯМР- и ИК-спектры. Эти испытания показывают, что в маслах содержится от 60 до 80% алифатических углеводородов.

Прочность смесей, содержащих пеки 2 и 3, смешанные в той же пропорции, что и для 3, равна 92 в любом случае.

**Пример 2.** Кубовый остаток дистилляции при нормальном давлении при 350°C из арабской легкой сырой нефти, свойства которого приведены в таблице 6, загружают в устройство, использовавшееся в примере 1.

Свойства кубового остатка, полученного при дистилляции при нормальном давлении арабской легкой нефти, следующие:

Удельный вес 0,957

Остаточный углерод 10,2

Точка размягчения Ниже комнатной температуры

Зольность, вес. % 0,03

Элементарный анализ, вес. %

C 84,9

H 11,67

N 0,14

S 3,39

H/C 1,65

В результате работы при условиях, указанных ниже:

Газ-теплоноситель Азот

Температура теплоносителя, °C 700

Интенсивность потока теплоносителя, м<sup>3</sup>/ч 5,0

Температура исходного остатка, °C 430

Продолжительность работы, мин 120  
получают следующий материальный баланс, вес. %:

H<sub>2</sub> 0,04

CH<sub>4</sub> 2,0

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1,8

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Следы

C<sub>4</sub> углеводороды 0

H<sub>2</sub>S 0,7

Дистиллированное масло 80,1

Пек 11,9

Потери 3,46

Свойства полученного таким образом пека следующие:

Удельный вес (<sup>15</sup>/<sub>4</sub>) 0,920

Точка вспышки 184

Дистилляционное испытание

Начальная температура дистилляции, °C 190

Отдистиллировано, %

20 355

50 410

80 465



13

1087077

14

Точка размягчения, °C	159
Связанный углерод, вес. %	53,1
Зольность, вес. %	0,3
Элементарный анализ, вес. %	
C	85,9
H	6,61
N	0,49
S	6,54
H/C	0,924

Полученный пек подвергают испытанию на спекание, как это использовалось для производства кокса в тех же пропорциях, что и в опыте 3 в табл. 5. Прочность полученного кокса составляет 91.

Получают дистиллированное масло следующего состава, вес. %:

C	85,30
H	12,44
N	0,20
S	2,40
H/C	1,75
Нерастворимые в бензоле, вес. %	16,6
Нерастворимые в хинолине, вес. %	1,8

**Пример 3.** Кубовый остаток вакуумной дистилляции сырой нефти месторождения Хафджи, предварительно нагретый до 350°C, подвергают термообработке в трубчатом нагревателе при максимальной температуре 475°C в течение 13 мин. Затем обработанный таким образом кубовый остаток вводят в куб при нормальном давлении так, что около половины кубового остатка было отдистиллировано в виде жидкости с выходом 45 вес. % тяжелого пека.

Свойства исходного тяжелого масла следующие:

Отношение H/C	1,49
Удельный вес	1,032
Точка размягчения, °C	46
Зольность, вес. %	0,05

Начальная температура дистилляции при нормальном давлении, °C 450

5 Свойства получаемого пекопродукта приведены ниже:

Точка размягчения, °C	130
Связанный углерод, вес. %	42
Нерастворимое в бензоле вещество, вес. %	10
Нерастворимое в хинолине вещество, вес. %	0
Отношение H/C	1,08

Пек, полученный из тяжелого масла на основе нефти и состоящий по существу из алифатических углеводородов, проявляет свойства, подобные свойствам угольного асфальтового пека, состоящего главным образом из ароматических углеводородов. Полученный таким образом пек измельчают до порошка и смешивают с различными сортами углей, затем подвергают приготовленную смесь испытанию на спекание, как это используется в производстве кокса для доменных печей. В табл. 6 представлены результаты такого испытания, демонстрирующие превосходные свойства получаемого кокса.

**Пример 4.** Кубовый остаток вакуумной дистилляции Иранской тяжелой серой нефти, предварительно нагретый до 350°C, нагревают до 410-420°C в трубчатом нагревателе и затем вводят в реакционный куб и выдерживают в течение 12 ч. Во время этой операции куб поддерживают под давлением 5 кг/см<sup>2</sup> (избыточное), а загруженный остаток выдерживают при 410-420°C. Затем пар при ~200°C вводят в куб для удаления из него фракции легких масел с результирующим выходом 32% по весу тяжелого пека как остатка в расчете на вес исходного остатка. Проводят те же самые операции, что и в примере 3, в частности в тех же условиях, что и в условиях, указанных в графах 2, 4 и 5 в табл. 6 для испытания, как это осуществляется в производстве кокса для доменных печей. Прочность коксодуктов равна 91,6, 89,2 и 91,4.

Ниже приведены свойства полученного пека:

15	1087077	16
Точка размягчения, °C	85	
Связанного углерода, вес. %	55	
Нерастворимое в бензоле вещество, вес. %	43	
Нерастворимое в хинолине вещество, вес. %	9,4	10
Отношение Н/С	0,9	

Пример 5. Пек, полученный аналогично примеру 3, помещают в куб для созревания, оборудованный мешалкой, на термообработку. Эту термообработку проводят при нормальном давлении при 400-410°C в течение 6 ч. Легкие масла, образовавшиеся в ходе термообработки, извлекают с помощью дистилляции, а тяжелый высокоароматизированный пек получают с выходом 59 вес. % (26,5 вес. % в расчете на вес исходного остатка).

Полученный пек характеризуется следующими свойствами: точка размягчения 225°C; нерастворимого в бензоле вещества 65%; нерастворимого в хинолине вещества 38%; отношение Н/С 0,76 и 60% связанного углерода.

Этот пек испытывают на коксующую способность в качестве коксующей связки в тех же условиях, что и в опытах 2, 4 и 5 в табл. 6, с хорошими результатами, дающими прочность кокса 91,8, 81,1 и 92,3 соответственно.

Проводят испытания для пека в качестве связки следующего состава:

Слабококсующийся уголь из Австралии (Ньюдалл), %	70	50
Предлагаемый пек, %	30	50
Прочность кокса	88,7	91,4

Оказалось, что смесь слабококсующегося угля из Австралии (Ньюдалл) с предлагаемым пексом обеспечивает коксуюемость, сравнимую с коксуюемостью сильнококсующихся углей.

Пример 6. При использовании в качестве исходного материала кубового остатка вакуумной дистилляции того же материала, что и в примере 1, проводят испытание в масштабе интенсивности потока исходного остатка около 100 кг/ч, причем применяют устройство, показанное на чертеже.

Перегретый пар вводят в качестве нагретого теплоносителя при 620°C с интенсивностью потока 30,4 кг/ч. Условия испытания следующие:  $T_r$  (температура на выходе печи предварительного нагрева с крекингем) 480°C;  $T_c$  (температура внутри реакционного куба) 420°C;  $P_0$  (давление на входе печи предварительного крекингowego нагрева 32 кг/см<sup>2</sup> (изб.);  $P_1$  (давление на выходе печи предварительного крекингowego нагрева) 10 кг/см<sup>2</sup> (изб.);  $P_2$  (давление внутри реакционного куба) 0,1 кг/см<sup>2</sup> (изб.);  $O_1$  (время пребывания в печи предварительного крекингowego нагрева) 3,2 ч;  $O_2$  (время пребывания внутри реакционного куба) 3,5 ч.

Получают следующие продукты, вес. %: газ 4,6; легкое масло 11,3; тяжелое масло 48,4 и остаточный пек 25,5.

В табл. 7 показаны свойства полученных продуктов.

В табл. 8 представлены результаты испытания, рассмотренные в свете приведенных условий температуры и давления (Опыт 1 предлагаемый).

Вслед за этим пек, полученный в ходе каждого из таких испытаний, подвергают испытанию на коксование. Смесь, использовавшаяся в этом испытании, состоит из 80 вес. ч. угля ОС из СССР, который является некоксующимся углем, и 20 вес. ч. пека.

Таблица 8 показывает, что продукты, полученные в каждом случае, обеспечивают качество, сравнимое с качеством, получающимся в результате использования хорошо коксующегося угля.

Т а б л и ц а 1

Условия	Опыт		
	1	2	3
Газ-теплоноситель	Кислородно-водородное пламя	Пар	Азот
Температура газа-теплоносителя, °C	1500	700	500
Интенсивность потока газа-теплоносителя, м <sup>3</sup> /ч	3,2	5,0	4,2
Температура исходного остатка, °C	350	430	450
Продолжительность работы, мин	30	210	60

Т а б л и ц а 2

Выход, вес. %	Опыт		
	1	2	3
H <sub>2</sub>	0,5	0,1	0,1
CH <sub>4</sub>	5,2	4,8	3,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8,8	4,4	1,2
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,2	Следы	0
C <sub>4</sub> углеводород	5,0	0	0
H <sub>2</sub> S	2,0	2,1	1,9
Дистиллированное масло	45,0	62,5	69,8
Пек	24,5	20,6	21,7
Потери	1,5	5,5	2,0

Т а б л и ц а 3

Свойства дистиллированного масла	Опыт		
	1	2	3
Удельный вес	0,911	0,940	0,934
Точка вспышки, °C	102	146	152
Начало дистилляции, °C	132	211	200
20% отдистиллированной массы	252	344	331
50% отдистиллированной массы	348	474	460
80% отдистиллированной массы	475	525	520
Элементный анализ, вес. %			
C	86,30	84,80	85,6
H	11,08	11,88	12,15
N	0,52	0,43	0,36
S	2,10	2,26	2,32
H/C	1,55	1,68	1,71

П р и м е ч а н и е. Приведенные температуры пересчитаны на точки кипения (°C) при нормальном давлении.

Т а б л и ц а 4

Свойства пека	Опыт		
	1	2	3
Точка размягчения, °C	* 250	* 280	* 263
Связанный углерод, вес. %	62,3	75,1	67,2
Зольность, %	0,7	0,5	0,2
C, %	86,5	87,6	87,9
H, %	4,62	5,49	5,76

21	1087077	22	
		Продолжение табл. 4	
Свойства пека	Опыт		
	1	2	3
N, %	1,90	1,76	1,56
S, %	6,08	4,75	4,48
H/C	0,650	0,752	0,786
Нерастворимые в бензоле, вес. %	65,4	74,8	58,9
Нерастворимые в хинолине, вес. %	32,0	40,3	27,2

\* Эти цифры получены с помощью прибора для определения точек микро-плавления, изготовленного фирмой Янагимото Мэньюфэчуринг Компани, Киото, Япония.

Т а б л и ц а 5

Компоненты смеси, %	Опыт				
	Для сравнения			Предлагаемый	
	1	2	3	4	5
Сильнококсуемый уголь из США (летучего вещества 19-20%)	20	-	10	-	-
Коксуемый уголь из Австралии (летучего вещества 20-23%)	40	50	40	45	40
Слабококсуемый уголь из Японии (летучего вещества 35-40%)	40	50	45	45	45
Предлагаемый пек из опыта 1	-	-	5	10	15
Барабанный индекс	92	76	93	91	93

Т а б л и ц а 6

Компоненты смеси, %	Опыт				
	1	2	3	4	5
Сильнококсующийся уголь из США (летучего вещества 18-19%)	20	20	0	0	10
Коксующийся уголь из Австралии (летучего вещества 26-28 вес.%)	40	40	50	50	45
Слабококсующийся уголь из Японии (летучего вещества 35-40 вес.%)	40	40	50	50	45
Пек согласно предлагаемому изобре- тению	0	1	0	5	5
Прочность кокса	91,2	91,5	82,2	88,3	90,8

Т а б л и ц а 7

Состав газа		Свойства масла			Свойства пека	
		легкое	тяжелое			
H <sub>2</sub>	11,9	C	83,5	83,5	C	87,7
H <sub>2</sub>	7,4	H	14,6	11,4	H	5,77
CH <sub>4</sub>	32,5		1,6	4,6		6,15
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,7	Точка на- чала кипе- ния	38 <sup>0</sup> C	212	H/C	0,78
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	15,6	20%	120	325	Связанный C	67,0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7,5	80%	196	505	Нераствори- мые в бензо- ле	58,3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	10,7	-	-	-	Нераствори- мые в кино- лине	27,0
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	11,6	-	-	-	Удельный вес, 20 <sup>0</sup> C	1,25

Показатели	Опыт				
	1	2	3	4	5
Количество подаваемого исходного остатка, кг/ч	101	100	102	100	103
Количество теплоносителя, вводимого при повышенной температуре, кг/ч	30,4	50,7	25,0	18,5	5,3
Температура теплоносителя, вводимого при повышенной температуре, °C	620	620	850	850	1600
Температура на выходе печи предварительного крекингового нагрева, °C	480	380	475	485	480
Давление на выходе печи предварительного крекингового нагрева, кг/см <sup>2</sup>	32	33	102	105	101
Давление на входе печи предварительного крекингового нагрева, кг/см <sup>2</sup>	10	11	73	72	70
Время пребывания в печи предварительного крекингового нагрева, мин	3,2	25,0	8,5	8,5	8,5
Температура жидкости в реакционном кубе, °C	420	380	410	385	365
Давление жидкости в реакционном кубе (P <sub>2</sub> ), кг/см <sup>2</sup> (изб.)	0,1	4,5	0,1	-0,75	-0,90
Среднее время пребывания в реакционном кубе, ч	3,5	6,5	2,0	2,5	1,0
Выход продуктов, вес. %					
Газ	4,6	7,2	8,4	8,0	15,8
Легкое масло	11,3	10,5	12,1	12,0	23,0
Тяжелое масло	58,4	45,9	55,2	54,9	36,5
Остаточный пек	25,5	36,2	24,7	25,1	24,7
Свойства пека					
Температура размягчения пека, °C	230	218	241	232	229
Связанный углерод, вес. %	67,0	58,3	69,3	66,2	68,4
H/C	0,78	0,82	0,77	0,78	0,71
Нерастворимые в бензоле, %	58,3	49,2	59,5	58,6	63,2

Показатели	Опыт				
	1	2	3	4	5
Свойства пека					
Нерастворимые в хинолине, %	27,0	14,0	29,1	26,1	30,3
Коксуемость, <sup>(30)</sup> <sub>15</sub> *	92,6	92,1	91,7	93,1	92,4

\* Коксуемость в случае только одного ОС угля равна 15,1.

Составитель Р. Горяинова

Редактор Т. Колб

Техред В. Далекой

Корректор С. Шекмар

Заказ 2288/54

Тираж 489

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4